

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **09-302595**(43)Date of publication of application : **25.11.1997**

(51)Int.Cl.

D21H 19/20**B41M 5/00****C08F261/02****D21H 17/34**(21)Application number : **08-137761**(71)Applicant : **HYMO CORP**(22)Date of filing : **09.05.1996**(72)Inventor : **KAMATA OSAMU****(54) CHEMICAL AGENT FOR PAPER MANUFACTURING AND ITS USE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical agent capable of improving paper strength, paper manufacturing yield and freeness, by copolymerization of an N- vinylcarboxylic acid amide and acrylonitrile in specified proportions in the presence of polyvinyl alcohol(PVA) in an aqueous medium followed by conducting a hydrolysis.

SOLUTION: This chemical agent for paper manufacturing is obtained by copolymerization of a monomer (mixture) composed of 10-100 (pref. 35-100)mol% of an N-vinylcarboxylic acid amide such as N-vinyl-formamide and 0-90 (pref. 0-65)mol% of acrylonitrile in the presence of PVA in an aqueous medium followed by conducting a hydrolysis. The weight ratio: PVA/monomer is pref. (2:1) to (1:20), and the intrinsic viscosity of the polymer resulted from the hydrolysis is pref. 0.1-10dL/g (in 1N saline solution).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302595

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/20			D 2 1 H 1/34	D
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
C 0 8 F 261/02	M Q L		C 0 8 F 261/02	M Q L
D 2 1 H 17/34			D 2 1 H 3/38	

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-137761

(22) 出願日 平成8年(1996)5月9日

(71) 出願人 000142148

ハイモ株式会社

東京都品川区西五反田2丁目20番1号

(72) 発明者 鎌田 理

東京都品川区西五反田2-20-1 ハイモ
株式会社内

(54) 【発明の名称】 製紙用薬剤およびその用途

(57) 【要約】

【目的】 製紙用薬剤として効果的な新規ポリマーを提供する事を本発明の目的とする。

【構成】 ポリビニルアルコールの存在下、水性媒体中で N-ビニルホルムアミド単独重合あるいはアクリロニトリルとの共重合を行う事によりポリビニルアルコールを主鎖に持つグラフト共重合体を得る事ができる。 この共重合体を塩酸等で加水分解することにより、ポリビニルアルコールを主鎖に持ち側鎖にアミノ基あるいはアミジン基を有するグラフト共重合体を得る事ができる。 該グラフト共重合体は内添用あるいは表面塗工用の製紙用薬剤として効果が大きく、紙力増強剤、サイズ等の歩留り向上剤、濾水性向上剤、表面塗工剤、インクジェット記録紙用剤等の用途に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でN-ビニルカルボン酸アミド10～100モル% およびアクリロニトリル0～90モル%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解して成る製紙用薬剤。

【請求項2】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でN-ビニルカルボン酸アミド35～100モル% およびアクリロニトリル0～65モル%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解して成る事を特徴とする請求項1に記載の製紙用薬剤。

【請求項3】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解してポリマーを製造するにあたりポリビニルアルコールとモノマーの式量比が2:1～1:20である事を特徴とする請求項1ないし請求項2に記載の製紙用薬剤。

【請求項4】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーの1規定食塩水中における固有粘度が0.1～10dl/gである事を特徴とする請求項1ないし請求項3に記載の製紙用薬剤。

【請求項5】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーを使用する事を特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の紙力増強剤。

【請求項6】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーを使用する事を特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の歩留り向上剤。

【請求項7】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーを使用する事を特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の濾水性向上剤。

【請求項8】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーを使用する事を特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の成紙の表面塗工剤。

【請求項9】 水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーを使用する事を特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の成紙の表面塗工剤を塗工原紙表面に塗工する事を特徴とするインクジェット記録紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は製紙用薬剤として有用な新規なカチオン性高分子および その製法を開示するものであり、主鎖がポリビニルアルコールであり側鎖にビニルアミン構造単位あるいはビニルアミジン構造単位を有する新規なカチオン性高分子から成る、紙力増強剤、

サイズや填料等の歩留り向上剤、濾水性向上剤、塗工原紙に用いる塗工剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリビニルアミンは従来ポリアクリルアミドのホフマン分解により製造する方法が知られている。 またN-ビニルカルボン酸アミドを重合して得られるポリN-ビニルカルボン酸アミドを加水分解して製造する事ができる（特開昭58-23809号公報）。

またN-ビニルカルボン酸アミドと酢酸ビニルの共重合体の加水分解によりビニルアミノ基を含有する水溶性高分子を製造する事ができる（特開昭62-74902号公報）。 N-ビニルカルボン酸アミドとアクリロニトリルを共重合し、この共重合体を加水分解したもの、さらに高温変性してアミジン化した水溶性高分子も提案されている（特開昭63-165412号公報、特開平6-123096号公報）。 このN-ビニルカルボン酸アミドとアクリロニトリル共重合体は水不溶性であるため、水性媒体中で重合する事により共重合体は沈澱物として得られるが、重合時に共重合体粒子同士の合着、あるいは重合容器器壁への付着や塊状化などのトラブルが起きやすいために水溶性高分子等を粒径調整剤として添加する事を先に提案した（特願平7-93258号）。

【0003】

【発明の課題】 本発明はこれまで知られていなかった新規なカチオン性水溶性高分子から成る製紙用薬剤を提供する事を発明の課題とする。

【0004】

【課題を解決する為の手段】 本発明は水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でN-ビニルカルボン酸アミド10～100モル%およびアクリロニトリル0～90モル%を含有するモノマーを共重合する事により、生成する共重合体粒子の塊状化が防止されるばかりではなく、グラフト共重合体が生成する事を見だし、該共重合体を加水分解する事により得られるカチオン性水溶性高分子が製紙用薬剤として有用である事を発見し本発明を完成した。

【0005】 ビニルアルコール構造単位とビニルアミン構造単位のランダム共重合体は知られていたが、主鎖がポリビニルアルコールであり、側鎖にビニルアミン構造単位を含有するポリマーチェーンから成るグラフト共重合体の存在は知られていなかった。 また主鎖がポリビニルアルコールであり、側鎖にビニルアミン構造単位とビニルアミジン構造単位を含有するポリマーチェーンから成るグラフト共重合体の存在は知られていなかった。

【0006】 請求項1の発明は水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でN-ビニルカルボン酸アミド10～100モル% およびアクリロニトリル0～90モル%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解して成る製紙用薬剤である。 N-ビニルカルボン酸

アミド35~100モル%、アクリロニトリル0~65モル%の側鎖組成が製紙用薬剤として特に好ましい。本発明のグラフト共重合は通常のラジカル発生剤により上記条件で重合する事により行なう事ができる。例えば2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン2塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4シアノ吉草酸ナトリウム塩、2, 2'-アゾビス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン・2塩酸塩などのアゾ系開始剤を好ましく用いる事ができる。またこれらのアゾ系開始剤と共に酸化系あるいはレドックス系の開始剤を併用したり単独で用いる事もできる。重合開始剤の使用量は通常、モノマーに対して100~10,000ppm程度である。分子量の調節はメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類あるいは2-メルカプトエタノール等の含硫黄化合物を用いて行なう。その使用量はモノマーに対してアルコール類では0.1~20重量%、2-メルカプトエタノールでは0.01~10重量%である。またビニルカルボン酸アミド中に含まれるアルデヒドに由来する高分子架橋を抑制する為にヒドロキシルアミン塩をN-ビニルカルボン酸アミドに対して0.1~1重量%添加すると良い。重合反応は一般に脱酸素の後30~100度Cの温度条件下で行なわれる。グラフト共重合体は核磁気共鳴分光法や赤外分光法等で分析される他、アクリロニトリルとN-ビニルカルボン酸アミド共重合体は水不溶性であるため、該組成の側鎖を持つポリビニルアルコール共重合体の場合は水による溶出量よりグラフト量を算出することができる。本発明による生成ポリマーのポリビニルアルコールへの付加率すなわちグラフト化率は10~60%である。該グラフト共重合体は単離する事無く、単重合体との混合物の状態であっても製紙用薬剤として良好な効果を発揮し、複雑な単離工程が不要である事は本発明の実用上の価値を高めるものである。

【0007】請求項3の発明は水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でN-ビニルカルボン酸アミド10~100モル% およびアクリロニトリル0~90モル%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解してポリマーを製造するにあたりポリビニルアルコールとモノマーの式量比が2:1~1:20である事を特徴とする製紙用薬剤である。製紙用薬剤として有効なグラフト共重合体を得るにはポリビニルアルコールとモノマーの式量比が2:1~1:20である事が望ましい。N-ビニルカルボン酸アミドとしてはN-ビニルホルムアミドおよびN-ビニルアセトアミドが挙げられるがN-ビニルホルムアミドが特に好ましい。グラフト共重合は水性媒体中でポリビニルアルコールの存在下N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルをモノマー溶液状態として行なわれ、水性媒体としては水単独が望ましいが、水と均一に混合する有機溶媒たとえばジメチルスルホキシド、エタノール、N-メチルピロリドンな

どを水に混合しても良い。重合方式としてはポリビニルアルコールの存在下でモノマー全量を重合容器に仕込み重合を開始する方式か、モノマーの一部を重合容器に仕込み重合開始後に重合の進行にあわせて残りのモノマーを仕込む方式などが採用される。加水分解は酸性条件下で加水分解され、塩酸、臭化水素酸、弗化水素酸、硫酸、スルファミン酸等を使用可能な酸として挙げる事ができるが、塩酸の使用が特に好ましい。アルカリ性雰囲気下で加水分解するとニトリル基がカルボン酸イオンとなりアニオン性基を生ずる為に好ましい方法とは言えない。酸の使用量は側鎖のホルミル基に対して10~200モル%の範囲で目的の変成率に応じて適宜使用される。酸加水分解の際に架橋防止の為にヒドロキシルアミン塩を仕込むホルミル基に対して2~10モル%加えると良い。加水分解反応は通常40~120度Cの温度条件で0.5~20時間で完結する。アミジン基の生成は、80~120度Cの温度条件で0.5~20時間加熱する事により、ホルムアミド基の加水分解反応により生成したアミノ基と、隣接するニトリル基が反応し閉環する事により生じる。アクリロニトリル共重合率0%の場合はアミジン基を生成せず側鎖はポリビニルアミン（ビニルホルムアミド構造単位含有）と成る。

【0008】ポリビニルアルコールの鹸化率は87モル%程度の部分鹸化物から99モル%程度の完全鹸化物まで、重合溶媒（水性媒体）に溶解する範囲の鹸化物は任意に使用する事ができる。ポリビニルアルコールの重合度は低重合度（重合度300~700）から高重合度（重合度1700~2400）まで目的に応じ任意に使用する事ができる。ポリビニルアルコールは濃度2~25重量%の条件で溶液（場合により分散）状態で重合の場に置かれ、モノマー濃度5~60重量%で水性媒体中に存在させ、溶液重合、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等によりN-ビニルカルボン酸アミド等をグラフト重合させる。製紙用薬剤としては油性物が忌避される為、溶液重合（場合により沈殿重合）が好ましく用いられる。

【0009】請求項4の発明は水性媒体中においてポリビニルアルコールの存在下でN-ビニルカルボン酸アミド10~100モル% およびアクリロニトリル0~90モル%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解して成るポリマーの1規定食塩水中における固有粘度が0.1~10dl/gである製紙用薬剤である。好ましくは0.2~7dl/gの範囲が各種製紙用薬剤として目的に応じ用いられる。製紙用薬剤としての使用方法は従来公知の方法がそのまま適用され、塗工用薬剤には低分子量のものが、凝集力を必要とする分野には高分子量のものが、内添用の紙力増強剤には中分子量のものが適用される。

【0010】請求項5の発明は上記製紙用薬剤の具体的な用途としての紙力増強剤に関するものである。紙力増

強剤は紙の圧縮強度、引っ張り強度、破裂強度、表面強度、層間剥離強度の改良等に使用されるもので抄紙に際しパルプスラリー中に添加する方法の他、湿紙または乾燥紙にロールコーター、サイズプレス、スプレーあるいは浸漬機により塗布する方法も採用される。また必要に応じてカチオン澱粉、アニオン系紙力増強剤の一般的紙力増強剤や硫酸バンド等を併用する。パルプの種類は特に限定されるものではなく、GP、SP、KP、DIP等いずれにも使用される。

【0011】請求項6の発明は上記製紙用薬剤の具体的な用途としての歩留り向上剤に関するものである。本発明品は填料歩留りのみならずサイズの定着歩留り向上に有効であり、成紙の撥水性を向上させる効果がある。

【0012】請求項7の発明は上記製紙用薬剤の具体的な用途としての濾水性向上剤に関するものである。濾水性向上剤は抄紙速度の向上を意図するものであり、主に板紙において使用され、ワイヤー上の水切れ及び排水性の向上による乾燥性の増大を図るものである。

【0013】請求項8の発明は上記製紙用薬剤の具体的な用途としての成紙の表面塗工剤に関するものである。本発明に係るグラフト共重合体は他の塗工用薬剤たとえばカチオン澱粉、酸化澱粉、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子やラテックスあるいはコロイダルシリカ、タルク、カオリンクレイ、炭酸カルシウム等の塗工用顔料類を併用する事ができる。これらの塗工剤への添加量は通常 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。塗工原紙は特に制限は無く、酸性抄紙、中性抄紙のコート原紙、新聞用紙、PPC用紙等の各原紙に塗工する事ができる。塗工用原紙に本発明にかかるグラフト共重合体を単独または他の塗工用薬剤を混合した塗工液をサイズプレス、ゲートロールコーター、ブレードコーターあるいはカレンダー等で表面塗布し、印刷用紙、記録用紙とすることができる。

【0014】請求項9の発明は上記製紙用薬剤の具体的な用途としての成紙の表面塗工剤に関するものであり、本発明品を塗工原紙表面に塗工する事を特徴とするインクジェット記録紙の製造方法である。本発明は上述の如く塗工原紙に対して印刷適性を向上させるのみならず、インクジェットの記録紙としてアニオン性の水溶性インクと結合して水不溶性とし、紙への浸透を抑制し、インクジェット印刷におけるカラーの発現に鮮やかな色調を保持する。

【0015】

【作用】ポリビニルアルコールを幹ポリマー（主鎖）とし、これにビニルアミンポリマー単位あるいはビニルアミジンポリマー単位を枝ポリマー（側鎖）としてグラフト付加しているのが本発明品である。その為に製紙用薬剤として使用する場合幹ポリマーの水酸基がパルプと水素結合により強固に接着し、枝ポリマーのアミノ基、アミジン基が製紙用添加剤たとえば填料やサイズ剤など

とイオン結合を行う。また塗工した場合に紙表面においてアニオン性の水溶性インクと結合して、これを水不溶性とし、紙への浸透を抑制し印刷インクの鮮やかな色調を保持する。これはポリビニルアルコール、ポリビニルアミン、N-ビニルホルムアミドと酢酸ビニル共重合体の酸化物には無い特色である。

【0016】

【実施例】次に実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0017】（合成例-1）攪拌機、窒素導入管、冷却器および温度計を備えた300mlの四つ口フラスコに、（株）クラレ製ポリビニルアルコール117（鹸化率98～99モル%、重合度1700）8.0gと蒸留水127.0gを仕込み、90度Cに加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで室温に冷却後N-ビニルホルムアミド22.9g（0.32モル）とアクリロニトリル17.1g（0.32モル）を加え、次いで2-メルカプトエタノール1%水溶液8.0gおよびヒドロキシルアミン塩酸塩1%水溶液6.7gを加えた。

アクリロニトリルの蒸発を防ぐ為、氷冷下で窒素ガスを通じた後、50度Cに昇温し2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩2%水溶液10.0gを加え300rpmの攪拌下50度Cにて6時間保持した。重合物の一部をとりアセトン中に添加してポリマーを析出させ、これを真空乾燥して固体状のポリマーを得た。NMRによりポリビニルアルコールへのグラフト化率を求めた。また液体クロマトグラフ分析により残留するモノマー量を測定し重合率を求めた。次いで上記重合物（液）100gを攪拌機、冷却器および温度計を備えた200mlの三つ口フラスコにとり、ヒドロキシルアミン塩酸塩10%水溶液5.6gおよび35%塩酸18.5g（共重合体中のホルミル基に対して110モル%）を添加して攪拌しながら70度Cで3時間反応させ、次いで90度Cに昇温し3時間加水分解した。得られた反応物（加水分解物）溶液をアセトン中に滴下して析出せしめ、これを真空乾燥して固体状加水分解物を得た。常法によりコロイド当量値と固有粘度を測定した。結果を表-1に示す。

【0018】（合成例-2～4）合成例-1と同様の装置により、ポリビニルアルコールの種類および量を代えて同様の操作をおこない、加水分解したグラフト共重合体を得た。結果をまとめて表-1に示す。

【0019】（比較例-1）合成例-1と同様な操作をポリビニルアルコールを使用する事無くおこなった後、合成例-1と同様の量のポリビニルアルコールを混合した試料を調整した。結果を表-1に示す。

【0020】

【表-1】

(表-1) ポリマー特性表

No	試料名	モノマー組成 (モル%)		主鎖PVA		HCl	グラフト 化率 %	重合率 %	カチオン 当量値 meq/g	食塩水中 固有粘度 dl/g
		NVF	AN	種類	対モノマー 重量%	対NVF モル%				
1	合成例1	50	50	117	20	110	36	99.3	6.4	1.5
2	合成例2	50	50	117	30	110	42	98.9	5.8	1.5
3	合成例3	50	50	217	20	110	46	98.7	6.1	1.9
4	合成例4	50	50	217	30	110	52	97.8	5.7	1.3
5	比較例1	50	50	—	0	110	0	99.5	6.5	1.4

NVF: N-ビニルホルムアミド

AN: アクリロニトリル

117: クラレ(株)製PVA 重合度1700 鹼化度98~99モル%

217: クラレ(株)製PVA 重合度1700 鹼化度87~89モル%

グラフト化率: モノマーのPVAへのグラフト付加率

【0021】(合成例-5) 合成例-1と同様な装置により(株)クラレ製ポリビニルアルコール117(鹼化率98~99モル%、重合度1700)4.0gと蒸留水146.0gを仕込み、合成例-1と同様に加温溶解後、室温に冷却しN-ビニルホルムアミド40.0gを加え、窒素ガスを通じた後50度Cに昇温し2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩2%水溶液10gを加え300rpmの攪拌下50度Cにて6時間保持し重合物を得た。重合物の一部を合成例-1と同様の分析操作に供した。この重合物(液)100gを合成例-1と同様な装置によりヒドロキシルアミン塩酸塩10%水溶液9.8gおよび35%塩酸32.2g(共重合体中のホルミル基に対して110モル%)を添加して攪拌しながら70度Cで3時間反応させ、次いで90度Cに昇温し3時間加水分解した。結果を表-2に示す。

【0022】(合成例-6~7) 合成例-5と同様の装置によりポリビニルアルコール量を代える以外は合成例-5と同様の操作により加水分解物を得た。結果を表-2に示す。

【0023】(比較例-2) 合成例-5と同様の装置によりポリビニルアルコールを添加しない以外は合成-5と同様の操作により加水分解物を得、合成例-5と同様量のポリビニルアルコールを添加混合して試料を得た。

結果を表-2に示す。

【0024】(比較例-3) 攪拌機、窒素導入管、モノ

マー滴下ロートおよび温度計を備えた500mlの五つ口フラスコに蒸留水150.0gおよびエマルゲン147(ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花王(株)製)1.5gを入れ、65度Cに加温した。一方、予め酢酸ビニル(純度99%)67.5g、N-ビニルホルムアミド45.0gおよび2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.25gの混合物をモノマー滴下ロートにとり、フラスコ内に窒素ガスを通じながらモノマー混合物17gを滴下した。重合が開始した後、残りのモノマー混合物を1時間かけて滴下し、更に65度Cで2時間重合を行った。次いで蒸留水75gで希釈し2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.05gをアセトン3mlに溶解した液を加えて75度Cで2時間重合を行った後、更に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.05gをアセトン3mlに溶解した液を加えて95度Cで1時間重合を行い、酢酸ビニル55モル%およびN-ビニルホルムアミド45モル%の共重合体の共重合体溶液を得た。この共重合体溶液に共重合体中のホルミル基に対して230モル%の塩酸を加えて60度Cで6時間加水分解を行った。得られた加水分解物の溶液をアセトン中に注加して析出せしめ、これを真空乾燥して固体状の共重合体加水分解物を得た。結果を表-2に示す。

【0025】

【表-2】

(表-2) ポリマー特性表

No	試料名	モノマー組成 (モル%)		主鎖PVA		HC I	グラフト	重合率 %	カチオン	食塩水中
		NVF	VAC	種類	対モノマー 重量%	対NVF	化 率		当量値	固有粘度
						モル%	%		meq/g	dl/g
6	合成例 5	100	0	117	10	110	26	98.1	10.6	2.1
7	合成例 6	100	0	117	20	110	36	97.9	10.3	2.0
8	合成例 7	100	0	117	30	110	42	98.1	9.4	1.9
9	比較例 2	100	0	—	0	110	0	99.2	11.0	2.1
10	比較例 3	45	55	—	0	230	0	98.8	8.6	1.2

NVF: N-ビニルホルムアミド

VAC: 酢酸ビニル

117: クラレ(株)製PVA 重合度1700 鹼化度98~99モル%

グラフト化率: モノマーのPVAへのグラフト付加率

【0026】(合成例-8) 攪拌機、窒素導入管、冷却器および温度計を備えた300mlの四つ口フラスコに、(株)クラレ製ポリビニルアルコール117(鹼化率98~99モル%、重合度1700) 8.0gと蒸留水148.0gを仕込み、90度Cに加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで室温に冷却後N-ビニルホルムアミド22.9g(0.32モル)とアクリロニトリル17.1g(0.32モル)を加え、ヒドロキシルアミン塩酸塩1%水溶液6.7gを加えた。アクリロニトリルの蒸発を防ぐ為、氷冷下で窒素ガスを通じた後、50度Cに昇温し、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩2%水溶液4.0gを加え300rpmの攪拌下45度Cにて15時間保持し、重合を行った。重合物の一部をとりアセトン中に添加してポリマーを析出させ、これを真空乾燥して固体状のポリマーを得た。NMRによりポリビニルアルコールへのグラフト化率を求めた。また液体クロマトグラフ分析により残留するモノマー量を測定し重合率を求めた。

重合率は99.8%でありグラフト化率は42%であった。次いで上記重合物(液)100gを攪拌機、冷却器および温度計を備えた200mlの三つ口フラスコにとり、ヒドロキシルアミン塩酸塩10%水溶液5.6gおよび35%塩酸18.5g(共重合体中のホルミル基に対して110モル%)を添加して攪拌しながら70度Cで12時間加水分解した。得られた反応物(加水分解物)溶液をアセトン中に滴下して析出せしめ、これを真空乾燥して固体状加水分解物を得た。常法によりコロイド当量値と固有粘度を測定した。カチオン当量値は6.0meq/gであり固有粘度は5.3dl/gであった。

【0027】(比較例-4) 実施例-8と同様の装置を用い、ポリビニルアルコールを使用しない以外は実施例-8と同様の重合操作を行った後、実施例-8と同量の

ポリビニルアルコールを混合したのち実施例-8と同様の加水分解と析出乾燥操作を行い、固体状加水分解物を得た。カチオン当量値は6.1meq/gであり固有粘度は5.0dl/gであった。

【0028】(合成例-9) 合成例-1と同様の装置により(株)クラレ製ポリビニルアルコール117(鹼化率98~99モル%、重合度1700) 8.0gと蒸留水150.0gを仕込み、合成例-1と同様に加熱溶解後、室温に冷却しN-ビニルホルムアミド40.0gを加え、窒素ガスを通じた後50度Cに昇温し2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩2%水溶液2.0gを加え300rpmの攪拌下50度Cにて15時間保持し重合物を得た。重合物の一部をとりアセトン中に添加してポリマーを析出させ、これを真空乾燥して固体状のポリマーを得た。NMRによりポリビニルアルコールへのグラフト化率を求めた。また液体クロマトグラフ分析により残留するモノマー量を測定し重合率を求めた。重合率は99.6%でありグラフト化率は30%であった。次いで上記重合物(液)100gを攪拌機、冷却器および温度計を備えた200mlの三つ口フラスコにとり、ヒドロキシルアミン塩酸塩10%水溶液5.8gおよび35%塩酸11.7g(重合体中のホルミル基に対して40モル%)を加え70度Cで12時間加水分解した。得られた反応物(加水分解物)溶液をアセトン中に滴下して析出せしめ、これを真空乾燥して固体状加水分解物を得た。常法によりコロイド当量値と固有粘度を測定した。カチオン当量値は3.7meq/gであり固有粘度は3.4dl/gであった。

【0029】(比較例-5) 実施例-9と同様の装置を用い、ポリビニルアルコールを使用しない以外は実施例-9と同様の重合操作を行った後、実施例-9と同量のポリビニルアルコールを混合したのち実施例-9と同様の加水分解と析出乾燥操作を行い、固体状加水分解物を

得た。カチオン当量値は 3.8 meq/g であり固有粘度は 3.2 dl/g であった。

【0030】〔効果試験-1〕LBKP〔CSF（カナディアンスタンダードフリーネス） $=400\text{ ml}$ 〕のパルプスラリー（パルプ濃度 0.4% ）の 300 ml を 500 ml ガラスビーカーにとり、 600 rpm で攪拌しながらエマルジョン型ロジンサイズ剤 0.3% 対パルプ、本実施例のポリマー 0.2% 対パルプ、液体バンド 3% 対パルプをそれぞれ 20 秒間隔で添加混合した後、タッピースタンド手抄き抄紙機にて、目標坪量 60 g/m^2 の紙を抄き、 105°C で 5 分間ロール乾燥後、温度 20°C 湿度 60% の恒温恒湿室にて調湿し、破裂強度およびステキヒトサイズ度を測定した。なお破裂強度はJIS P-8112、ステキヒトサイズ度はJIS P-8122に準拠した。結果を表-3に示す。

【0031】

【表-3】

（表-3）紙力およびサイズ歩留り

	No	試料名	比 破 裂 度 $\text{KPa} \cdot \text{m}^2 / \text{g}$	ステキヒト サイズ度 (秒)
本 発 明	1	合成例1	3.08	32
	2	合成例2	3.10	34
	3	合成例3	3.00	40
	4	合成例4	3.09	40
	5	合成例5	2.98	39
	6	合成例6	3.11	34
	7	合成例7	3.22	34
比 較 例	8	比較例1	2.85	25
	9	比較例2	2.82	22
	10	比較例3	2.83	23
	11	ブランク	2.65	0

ブランク：ポリマー無添加の紙

【0032】〔効果試験-2〕本実施例のポリマー 1.2% 水溶液を調整し、これを市販中質紙（坪量 55 g/m^2 、大昭和製紙（株）製）にコーティングロッドにより塗布し、 105°C で 5 分間ロール乾燥して塗工紙を得た。塗工量は 0.1 g/m^2 および 0.2 g/m^2 である。破裂強度試験結果を表-4に示す。

【0033】

【表-4】

（表-4）塗工紙の紙力

	No	試料名	比 破 裂 度 $\text{KPa} \cdot \text{m}^2 / \text{g}$	
			塗工量 0.1 g/cm^2	塗工量 0.2 g/cm^2
本 発 明	1	合成例1	1.76	1.78
	2	合成例3	1.72	1.80
	3	合成例6	1.69	1.73
比 較 例	4	比較例1	1.68	1.71
	5	比較例2	1.66	1.68
	6	比較例3	1.68	1.70

無塗工原紙の比破裂度は $1.45\text{ KPa} \cdot \text{m}^2 / \text{g}$

【0034】〔効果試験-3〕効果試験-1のLBKPの 0.3% スラリー 1000 ml をとり 300 rpm で攪拌しながら液体バンド 2% 対パルプ添加し、 20 秒後本実施例のポリマーを表記載量添加し、 20 秒攪拌後カナディアンスタンダードフリーネススターに投入して濾水量を測定した。結果を表-5に示す。

【0035】

【表-5】

	No	試料名	ポリマー添加量 (重量% 対パルプ)		
			0.03%	0.06%	0.10%
本 発 明	1	合成例8	550ml	565ml	590ml
	2	合成例9	515ml	555ml	595ml
比 較 例	3	比較例4	510ml	530ml	570ml
	4	比較例5	475ml	505ml	540ml

無薬注時の濾水量は 405mlである。

【0036】〔効果試験-4〕坪量 $70\text{g}/\text{m}^2$ 、ステキヒトサイズ度25秒の上質紙を支持体とし、塗工液（微粉末シリカ6.8g, PVA117（クラレ製）2.7g, 本実施例のポリマー0.5gおよび水40gを混合した液）をコーティングロッドにより固形分で $5.0\text{g}/\text{m}^2$ を片面に塗工して塗工紙を得た。この塗工紙をカラー印刷後、印字の耐水性および対光性を下記の如く測定した。なおカラー印刷はキャノン（株）製BJC600型カラーバブルジェットプリンターによって、マゼンダ（M）、シアン（C）、イエロー（Y）、ブラック（BL）の各色についてベタ印字した。結果を表-6に示す。

（耐水性）ベタ印字した画像を3リットル/分の流水中に10分間浸漬し、試験前後の画像濃度を5段階に評価した。

<判定>

- A：変わらず
- B：微かに色が滲み出る。
- C：色落ちを認める。
- D：色落ち大。
- E：ほとんど脱色。

（耐光性）ベタ印字した画像をフェードメーターで24時間照射し、照射前後の画像濃度を4段階に評価した。

<判定>

- A：変わらず
- B：微かに褪色。
- C：褪色。
- D：極めて褪色。

【0037】

【表-6】

(表-6) カラー印字の耐水性と耐光性の評価

	No	試料名	耐 水 性				耐 光 性			
			M	C	Y	BL	M	C	Y	BL
発 明 比 較 例	1	合成例1	B	A	A	A	B	A	A	A
	2	合成例3	B	A	A	A	B	A	A	A
	3	合成例6	A	A	A	A	B	A	A	A
	4	合成例7	A	A	A	A	B	A	A	A
	5	比較例1	C	A	A	B	C	A	A	A
	6	比較例2	C	A	A	B	C	A	A	A
	7	比較例3	C	B	B	B	C	A	A	A
	8	ブランク	E	C	C	C	D	B	A	A

耐水性と耐光性のカラー略号は下記の通りである。

M：マゼンダ

C：シアン

Y：黄色

BL：黒色

【0038】

【発明の効果】本発明の製紙用薬剤はビニルアミン等の重合体としてビニルアルコールとのランダム共重合体、あるいはポリビニルアルコールとの混合体とは異なり、

製紙用薬剤として優れた性質を発揮する。この様な優れた性能を有する製紙用薬剤が、かくも容易な方法で得られることは誰も思いもよらなかった事であり、それ故に本発明の価値は高い。